

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-308914

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/26  
 C07C 53/21  
 C07C309/06  
 C08F 14/26  
 C08J 3/03  
 C08J 3/075  
 C08J 3/16  
 // B01F 17/00  
 C08L 27:12

(21)Application number : 2001-118566

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 17.04.2001

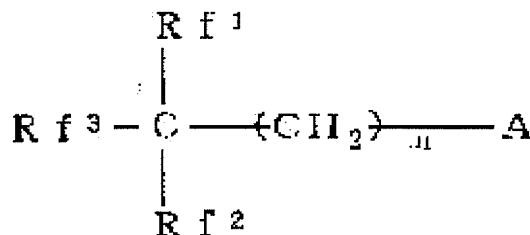
(72)Inventor : SHIMIZU TETSUO  
 ASANO MICHIO  
 KASAI SHUNJI  
 ICHIKAWA KENJI

## (54) METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER LATEX

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorine-containing polymer latex which can provide a fluorine-containing polymer material having excellent powder properties and furnishing a molded product with excellent mechanical properties, compared with a conventional material.

SOLUTION: This method for producing the fluorine-containing polymer latex comprises emulsion polymerizing a fluorine-containing olefin by itself or in combination with another monomer in the presence of at least one aromatic fluorine-containing surfactant in an aqueous medium, wherein the aromatic fluorine-containing surfactant is represented by formula (1): (wherein A is carboxylic acid group or its salt or sulfonic acid group or its salt; Rf1 and Rf2 are same or different and fluorine or CF3; Rf3 is a 1-10C perfluoroalkyl group; and (m) is an integer of 1-10). The latex provides a fine powder and an aqueous dispersion.



## \* NOTICES \*

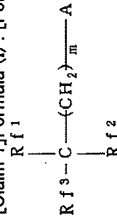
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

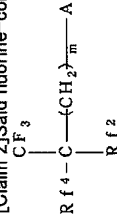
[Claim(s)]

[Claim 1]Formula (I) : [Formula 1]



(Among a formula) A Carboxylic acid or its salt. Or sulfonic acid or its salt;Rf<sup>1</sup>. and --- or Rf<sup>2</sup> is the same --- or any of a difference --- fluorine atom or CF<sub>3</sub>;Rf<sup>3</sup> --- perfluoroalkyl group [ of the carbon numbers 1-10 ]; --- m being fluorine-containing olefin independent and in an aqosity medium, under at least one sort of a fluorine-containing surface-active agent of existences expressed with the integer of 1-10. Or a manufacturing method of the fluorine polymer latex carrying out the emulsion polymerization of a fluorine-containing olefin and other monomers.

[Claim 2]Said fluorine-containing surface-active agent is formula (II) : [Formula 2]



(A, Rf<sup>2</sup>, and m are the same as the above among a formula.) The manufacturing method according to claim 1 which is a surface-active agent in which Rf<sup>4</sup> is shown with the straight chain shape of the carbon numbers 1-5, or the branched-chain perfluoroalkyl group of the carbon numbers 3-7.

[Claim 3]The manufacturing method according to claim 1 or 2 whose A is carboxylic acid or its salt in a fluorine-containing surface-active agent shown by said formula (I) or (II).

[Claim 4]The manufacturing method according to any one of claims 1 to 3 in which said fluorine-containing olefin is tetrafluoroethylene and whose fluorine polymer obtained is polytetrafluoroethylene.

[Claim 5]The manufacturing method according to claim 4 which adds at least one sort of the fluorine-containing surface-active agent according to any one of claims 1 to 3 in 0.001 to 0.5% of the weight of quantity to an aqosity medium at the time of a polymerization start, and starts an emulsion polymerization.

[Claim 6]They are coagulation or the fluorine polymer powder produced by condensing about fluorine polymer latex obtained with the manufacturing method according to any one of claims 1 to 5 to fluorine polymer particles.

[Claim 7]They are concentration or fluorine polymer aqosity dispersion liquid produced by dispersion stability-ization processing about fluorine polymer latex obtained with the manufacturing method according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 8]Aqosity dispersion liquid containing polytetrafluoroethylene grain whose primary particle diameter obtained with the manufacturing method according to any one of claims 1 to 5 is 0.08-0.27 micrometer.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the fluorine polymer latex which carries out the emulsion polymerization of the fluorine-containing olefin in an aqueous medium under existence of a specific fluorine-containing surface-active agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] When carrying out an emulsion polymerization in aqueous dispersion liquid by making a fluorine-containing olefin into a monomer and manufacturing fluorine polymer latex conventionally, it is indispensable to make a surface-active agent (emulsifier) exist in a polymerization system, and various kinds of surface-active agents are proposed and used.

[0003] It is known that such a surface-active agent will affect the various characteristics of the fluorine polymer obtained, for example, a powder characteristic and the mechanical property of mold goods, (JP.52-52984.A.) JP.57-164199.A, JP.11-246607.A, JP.11-512133.A, etc.

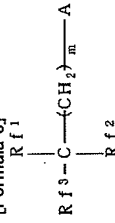
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By using a specific fluorine-containing surface-active agent for this invention, and performing the emulsion polymerization of a fluorine-containing olefin, it aims at providing the method of manufacturing the fluorine polymer latex which gives the fluorine polymer material which is equal in a powder characteristic or the mechanical property of mold goods compared with the polymer obtained using a general-purpose emulsifier.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is formula (I). : [0006]

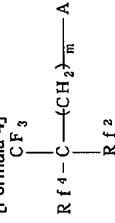
[Formula 3]



[0007] (Among a formula) A Carboxylic acid or its salt. Or sulfonic acid or its salt; R<sup>f1</sup> and — or R<sup>f2</sup> is the same — or any of a difference — fluorine atom or CF<sub>3</sub>; R<sup>f3</sup> — perfluoroalkyl group [ of the carbon numbers 1-10 ]; — m being fluorine-containing olefin independent and in an aqueous medium, under at least one sort of a fluorine-containing surface-active agent of existences expressed with the integer of 1-10. Or it is related with the manufacturing method of the fluorine polymer latex carrying out the emulsion polymerization of a fluorine-containing olefin and other monomers.

[0008] A thing desirable as this fluorine-containing surface-active agent is formula (II). : [0009]

[Formula 4]



[0010] A, R<sup>f2</sup>, and m are the same as the above among a formula.) R<sup>f4</sup> is a surface-active agent

shown with straight chain shape of the carbon numbers 1-5, or a branched-chain perfluoroalkyl group of the carbon numbers 3-7.

[0011] That whose A is carboxylic acid or its salt is preferred.

[0012] As a fluorine-containing olefin with which an emulsion polymerization is presented, tetrafluoroethylene (TFE) is raised preferably and is suitable for manufacture of polytetrafluoroethylene (PTFE) latex which is a homopolymer of TFE.

[0013] Not only a homopolymer of TFE but denaturation PTFE which carried out copolymerization of a little other comonomers of a grade which does not give melting mobility, and denaturalized is included in PTFE as used in the field of this invention. As this comonomer, hexafluoropropylene,

chlorotrifluoroethylene, perfluoro (alkyl vinyl ether), perfluoro (alkoxy vinyl ether) trifluoroethylene, perfluoroalkyl ethylene, etc. are raised. Although a copolymerization ratio of a comonomer changes with kinds of the comonomer, What is necessary is just to usually carry out copolymerization in 0.01 to 1% of the weight of quantity preferably to 2 % of the weight, in using perfluoro (alkyl vinyl ether) or perfluoro (alkoxy vinyl ether) as a comonomer.

[0014] In a polymerization of PTFE, addition of said fluorine-containing surface-active agent at the time of a polymerization start. It is preferred to add 0.01 to 0.3% of the weight preferably 0.001 to 0.5% of the weight to an aqueous medium at a point which can do small 0.08-0.27 micrometer of primary particle diameter of a PTFE particle obtained with 0.1-0.24 micrometer preferably.

[0015] This invention is coagulation or fluorine polymer powder (related with what is called "fine powder") produced by condensing again about fluorine polymer latex obtained with a manufacturing method of this invention to fluorine polymer particles.

[0016] Furthermore, concentration or fluorine polymer aqueous dispersion liquid produced by dispersion stability-ization processing, especially 0.08-0.27 micrometer of primary particle diameter are preferably related also with aqueous dispersion liquid of a 0.1-0.24-micrometer PTFE particle in fluorine polymer latex from which this invention was obtained with a manufacturing method of this invention.

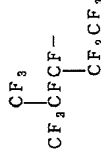
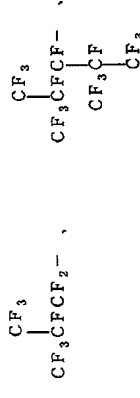
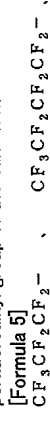
[0017]

[Embodiment of the Invention] This invention has the feature in the point which uses said formula (I) and the specific fluorine-containing surface-active agent further shown by formula (II).

[0018] A in said formula (I) and formula (II) is a hydrophilic radical, and specifically, The amine salt or the low-grade alkylamine salt shown by those alkali metal salt and ammonium salt, or NR<sub>2</sub> (R is C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> (integer of x=0-5)) besides COOH and SO<sub>3</sub>H is preferred. In particular, sodium salt,

potassium salt, and ammonium salt are preferred. As for R<sup>f2</sup> either one of R<sup>f1</sup> or —, it is preferred that it is CF<sub>3</sub>, and it is preferred that both are especially CF<sub>3</sub>. It is preferred that it is R<sup>f4</sup> shown in formula (II) as R<sup>f3</sup>.

[0019] moreover — m in formula (II) is an integer of 1-10 — desirable — 2-8 — it is 3-6 especially preferably, R<sup>f4</sup> — the carbon numbers 1-5 — desirable — the perfluoroalkyl group of the straight chain shape of the carbon numbers 3-5, or the carbon numbers 3-7 — it is a branched-chain perfluoroalkyl group of the carbon numbers 5-7 preferably, as an example — for example [0020]

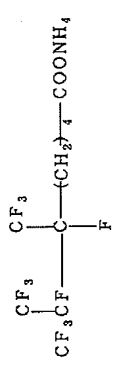
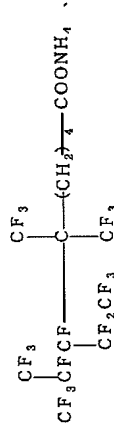
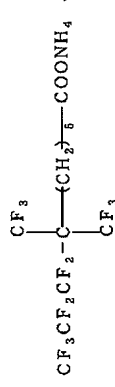
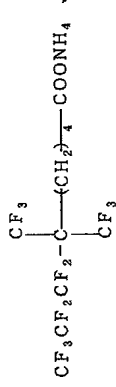
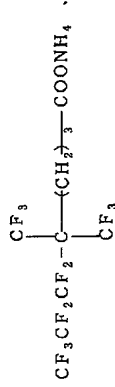
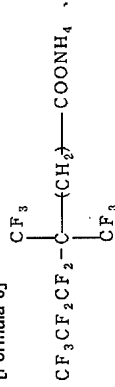


[0021]\*\*\*\* is raised.

[0022]Although the following thing can be especially illustrated as a desirable fluorine-containing surface-active agent by this invention, they are not these things limited to seeing.

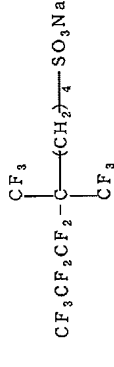
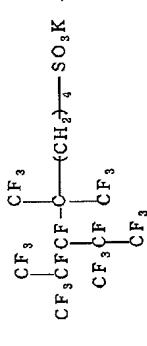
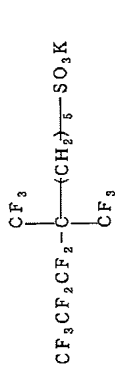
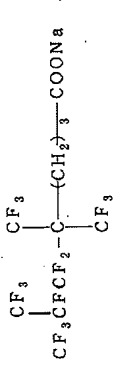
[0023]

[Formula 6]



[0024]

[Formula 7]



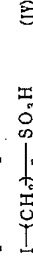
[0025]The fluorine-containing surface-active agent of formula (I) is formula (III), for example. : [0026]

[Formula 8]



[0027](The inside of a formula and R are low-grade alkyl groups.) m --- the above --- it is the same --- the iodine content carboxylate shown or formula (IV): [0028]

[Formula 9]

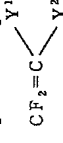


[0029]It is compoundable by making the fluorinating agent which has a perfluoroalkyl group of the carbon numbers 1-10 act on the iodine content sulfonic acid shown by (the inside of a formula and m are the same as the above), or making it react to this iodine content sulfonic acid with the perfluoro alkene of the carbon numbers 4-13. Then, if it requires, it can also derive to the form of a salt.

[0030]R<sup>4</sup> should just make a dimer or a trimer of an iodine content compound and a hexafluoro propene shown by said formula (III) or (IV) react [ thing / of the carbon number 3, 4, 6, or 7 ] among fluorine-containing surface-active agents shown especially by formula (II).

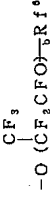
[0031]As a fluorine-containing olefin which is a monomer which polymerizes with a manufacturing method of this invention, it is a formula (1). : [0032]

[Formula 10]

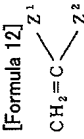


[0033]inside of [type, and Y<sup>1</sup> --- F, Cl, H, or CF<sub>3</sub>; Y<sup>2</sup> --- F, Cl, H, and R<sup>5</sup> (R<sup>5</sup> is a perfluoroalkyl group of the carbon numbers 1-10) --- or [0034]

[Formula 11]



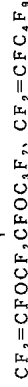
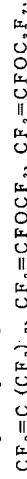
[0035](R<sup>6</sup> is a perfluoroalkyl group of the carbon numbers 1-6, and b is an integer of 0, or 1-5) The monomer shown by], or formula (2) : [0036]



[0037]Perfluoroalkyl group,Z<sup>2</sup> of the alkyl group of F, H, and the carbon numbers 1-6 or the carbon numbers 1-10 among [type Z<sup>1</sup> H. The monomer etc. which are shown by alkyl group [ of Cl and the carbon numbers 1-6 ] or -(CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-Z<sup>3</sup>(as for d, integer [ of 1-10 ] and Z<sup>3</sup> are F or H)] are raised, and a polymerization is presented with 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0038]As the example of the monomer shown by a formula (2) [0039]

[Formula 13]



[0040]\*\*\*\* is raised preferably.

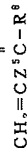
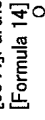
[0041]As an example of the monomer shown by a formula (3), For example, CH<sub>2</sub>=CHF, CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, and CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H etc. can be raised preferably.

[0042]In this invention, these fluorine-containing olefins can be homopolymerized, or copolymerization of the fluorine-containing olefins can be carried out, and copolymerization can be further carried out to an ethylenic unsaturation non-fluorine monomer.

[0043]As an ethylenic unsaturation non-fluorine monomer, it is formula:CH<sub>2</sub>=CH-O-(C=O)-R<sup>7</sup>

(among a formula), for example, R<sup>7</sup> An aliphatic group of the carbon numbers 1-17, alicyclic groups of the carbon numbers 3-17, a fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-20, and e<sup>''</sup> --- 0 or 1 --- it is --- alkyl vinyl ether or vinyl ester shown being raised, and as an example, For example, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propylvinyl ether, Isopropylvinyl ether, n-butylvinyl ether, isobutylvinyl ether, Cyclohexylvinyl ether, 2,2,2-trifluoroethyl vinyl ether, 2,2,3,3-tetrafluoro propylvinyl ether, 2,2,3,3,3-pentafluoro propylvinyl ether, Acetic acid vinyl ester, propionic acid vinyl ester, butanoic acid vinyl ester, pivalate vinyl ester, BASA tic acid vinyl ester, cyclohexane-carboxylic-acid vinyl ester, etc. are raised.

[0044]Furthermore, it is a formula. : [0045]



[0046]inside of formula, and Z<sup>5</sup> --- H, Cl, F, CH<sub>3</sub>, and CF<sub>3</sub>,R<sup>8</sup> --- H. It is raised by the compound expressed with Cl, F, the aliphatic group of the carbon numbers 1-17, the alicyclic groups of the carbon numbers 3-17, or the fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-20, and as an example, Isobutyl acrylate, methyl acrylate, ethyl methacrylate, 2,2,3,3,3-pentafluoro propyl-alpha-fluoro acrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7-dodecafluoropentyl-alpha-trifluoromethyl acrylate, Cyclohexyl acrylate, 2,2,3,3,4,4,5, 5,6,6,7,7,8,8, 9,9,10,10,11,11,12 and 12,13,13,14,14,15, and 15,15-nonacosafluoropentadecyl acrylate, Octyl-alpha-chloro acrylate, octadecyl acrylate, etc. are raised.

[0047]A compound shown by formula:CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Z<sup>6</sup> (Z<sup>6</sup> shows an alkoxy group of a chlorine atom or the carbon numbers 1-8 among a formula) can also be used, As an example, an allyl chloride, allylmethyl ether, allylisopropyl ether, allyl octyl ether, etc. are raised.

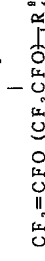
[0048]In addition to this, styrene and a styrene derivative, and maleic acid dialkyl ester are raised.

[0049]A non-fluorine monomer of fluorine-containing \*\*\*\* which has functional groups given in WO 95/No. 33782 pamphlet, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, a carboxylate group, an epoxy group, and a thiol group, is also copolymerizable further again.

[0050]A desirable structure of a fluorine polymer obtained by this invention can be divided roughly into two, what uses tetrafluoroethylene (TFE) or chlorotrifluoroethylene (CTFE) as the main ingredients as a fluorine-containing olefin, and a thing which uses vinylidene fluoride (VdF) as an essential ingredient. That is, the 1st group is a fluorine polymer produced by using TFE or CTFE as an essential ingredient, and carrying out copolymerization of the copolymerizable monomer besides the above if needed further.

[0051]Things especially desirable as other copolymerizable monomers in the aforementioned polymer are VdF, hexafluoropropylene (HFP), hexafluoro isobutene, and a formula. : [0052]

[Formula 15]



[0053](--- the perfluoro vinyl ether perfluoroalkyl group,j of the carbon numbers 1-6 is indicated to be for R<sup>9</sup> by integer) of 0, or 1-5 among a formula, and formula: [0054]

[Formula 16]



[0055](H or F,Z<sup>4</sup> has [ Z<sup>3</sup> ] among a formula the fluorine-containing olefin and ethylene and propylene in which H or F; is shown by integer) of 1-10, 1-butene, preferred isobutene, etc.

[0056]As a still more detailed example of a fluorine polymer used as the main ingredients, TFE or CTFE, A homopolymer (PTFE) of TFE, a copolymer (FEP) of TFE and HFP, A copolymer (PFA) of TFE and perfluoro vinyl ether (less than 10 mol %), TFE or CTFE, ethylene, and also if needed A copolymer (E (C) TFE) with a copolymerizable fluorine-containing olefin, A copolymer of the shape of an elastomer which carried out copolymerization of TFE and the propylene, a copolymer of the shape of an elastomer which carried out copolymerization of TFE and the perfluoro vinyl ether (more than 15 mol %), etc. are raised preferably.

[0057]0.3-5.0 mol of perfluoro vinyl ether% of copolymer shown in detail as a PFA system copolymer in inside of it by 95-99.7 mol of TFE(s)% and formula:CF<sub>2</sub>=CFOR<sup>10</sup> (inside of formula and R<sup>10</sup> is a perfluoroalkyl group of the carbon numbers 1-6) is preferred.

[0058]As an E(C) TFE system copolymer, the fluorine-containing olefin 0 of a third component used TFE or CTFE30 - 70-mol % and the ethylene 30 - [ 70 mol / % and if needed ] - 15-mol% of a copolymer are preferred. As the fluorine-containing olefin as a third component, [0059]

[Formula 17]



[0060](--- the fluorine-containing olefin and perfluoro vinyl ether H or F; is indicated to be by integer) of 1-10, HFP, hexafluoro isobutylene, etc. can use Z<sup>3</sup> for H or F,Z<sup>4</sup> among a formula --- especially

[0061]

[Formula 18]

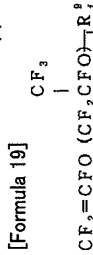


[0062]The hexafluoro isobutylene as the above with (same) Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, and i, etc. are preferred.

[0063]One of the copolymers of the shape of an elastomer which uses TFE as the main ingredients is a copolymer in which TFE consists of 40-70-mol % and 30-60 mol of propylene %. moreover --- these --- others --- a copolymerizable ingredient, for example, VdF, HFP, CTFE, and perfluoro vinyl ether ---

less than 20 mol % — it can also contain.

[0064] Another elastomer-like polymer is a polymer which consists of TFE and perfluoro vinyl ether, and is 40-85 mol of TFE(s) % and a type. : [0065]



[0066] (among a formula, perfluoroalkyl group of the carbon numbers 1-6 is shown by integer) of 0, or 1-5, and R<sup>9</sup> are the perfluoro vinyl ether 15 - 60-mol% of a polymer.

[0067] The 2nd group of a desirable fluorine polymer who manufactures with the manufacturing

method of this invention is a polymer which uses VdF as the main ingredients.

[0068] Namely, — it is a copolymer produced by using VdF as an essential ingredient and carrying out copolymerization of other monomers if needed further — VdF — more than 40 mol % — it is a fluorine polymer to contain.

[0069] In this VdF system polymer, TFE, CTFE, HFP, hexafluoro isobutene, and perfluoro vinyl ether are desirable examples as other copolymerizable monomers.

[0070] As an example of a fluorine polymer which uses VdF as the main ingredients, a homopolymer (PVdF) of VdF, a copolymer of VdF and TFE, a copolymer of VdF and HFP, a copolymer of VdF, and TFE and HFP, a copolymer of VdF, TFE, and CTFE, etc. are raised preferably.

[0071] These fluorine polymers that use VdF as the main ingredients can be used as a polymer of the shape of resin, or the shape of an elastomer by choosing various other existence, kinds, and composition ratios of a monomer component which carry out copolymerization.

[0072] As an example of a VdF system polymer of the shape of desirable resin, also in it, A VdF/TFE (50 - 99 / 1-50-mol ratio [ % ]) copolymer, a VdF/TFE/HFP ( % 45 - 99/0 - 45 / 1-10-mol ratio) copolymer, a VdF/TFE/CTFE ( % 50 - 99/0 - 30 / 1-20-mol ratio) copolymer, etc. are raised.

[0073] As an example of a composition range which becomes elastomer-like, 40-90-mol % and TFE are raised for VdF, and 10-50-mol% of a copolymer is preferably raised with a VdF system copolymer for 0-30-mol % and HFP.

[0074] Furthermore, fluorine-containing segmentation polymer which is indicated to JP.61-49327.B is also contained as an example of a fluorine polymer.

[0075] Iodine atoms separated from an iodide compound which has fundamentally the iodine atoms combined with a carbon atom with this fluorine-containing segmentation polymer, it intervenes from this iodide compound between residue except these iodine atoms, and these iodine atoms and this residue — if small, it will become considering two sorts of polymer chain segments (however, at least one sort of them is a fluorine-containing polymer chain segment) as an indispensable constituent if it puts in another way, fluorine-containing segmentation polymer of this invention, A chain which consists of at least two sorts of polymer chain segments (however, at least one sort of them is a fluorine-containing polymer chain segment) fundamentally, it becomes considering residue excluding these iodine atoms from iodine atoms separated from an iodide compound which has the iodine atoms combined with a carbon atom which exists in the both ends, and this iodide compound as a part for indispensable composition, namely, typical structure of fluorine-containing segmentation polymer — following formula: Q- [A-B-.....] I — among [type f'] Residue excluding iodine atoms from an iodide compound, A, B,..... Q, respectively A polymer chain segment. (However, at least one of them is a fluorine-containing polymer chain segment), iodine atoms which separated I from said iodide compound, and f' can be expressed with] showing the number of joint hands of Q.

[0076] A molecular weight of a fluorine polymer obtained by this invention, Especially more than [ about 5000 ] are [ 2000 or more ] usually generally preferred [ for a shaping use / from a point of a fluorine polymer's own mechanical strength / that it is not much low ], for example, although suitable ranges especially differ and it is not limited by kind of polymer, a use, and directions for use as a number average molecular weight undesirably. As for it being not much high, especially less than [ about 750000 ] is [ 1 million or less ] usually undesirably preferred from a point of a moldability.

[0077] A copolymer of the shape of resin which uses above TFE as the main ingredients in an example of a fluorine polymer further again, For example, when it is a fluorine polymer in which melting processing like PFA, FEP, and ETFE is possible, Measurement temperature as which the melt flow

value was determined depending on a kind of fluorine polymer (for example) [ PFA and ] In FEP, set at 372 \*\*, set against 300 \*\* and load (for example, 7 kg) in ETFE, and 0.01x10-2 - 50x10-2ml/sec., It is 0.1x10-2 - 10x10-2ml/sec. preferably [ it is desirable and ] to 0.05x10-2 - 25x10-2ml/sec. and profit.

[0078] A polymer of the shape of an elastomer which uses TFE as the main ingredients, a homopolymer of VdF, and VdF, In the case of a fluorine polymer meltable to solvents, such as DMF which consists of one or more sorts of TFE, HFP, or CTFE, such as a polymer of the shape of resin, or the shape of an elastomer, and THF, for example with a determination-of-molecular-weight value of polystyrene conversion by GPC, a number average molecular weight — 2000-1 million — desirable — 5000-750000 — it is a thing of 10000-500000 especially preferably.

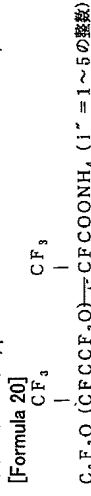
[0079] In the case of a homopolymer (PTFE) of TFE, a with a molecular weight of about 2000 to 1 million currently popularly called low-molecular-weight PTFE from an oligomer-like thing and the amount object of polymers which cannot carry out melting processing further are included. although a molecular weight in the case of amount PTFE of polymers cannot be specified, it can carry out until manufacture about 1 million-10 million, and about a maximum of 20 million.

[0080] Fluorine polymer latex of this invention is manufactured with an emulsion polymerization method.

[0081] As an initiator used by an emulsion polymerization, although the usual radical initiator can be used, A water-soluble initiator is adopted preferably and specifically Persulfuric acid, such as an ammonium persulfate salt. A redox initiator which consists of combination with reducing agents, such as hydrogen peroxide or these and sodium hydrogen sulfite, and sodium subsulfite. Furthermore, dibasic acid peroxides, such as an inorganic system initiator of a system which made a small amount of iron, ferrous salt, silver sulfate, etc. live together or disuccinic acid peroxide, and Digul tar acid peroxide, azobis isobutylamine dihydrochloride, etc. are raised to these. A publicly known oil-soluble initiator can be used similarly.

[0082] The feature of this invention is [ said formula (I) and ] that it uses a fluorine-containing surface-active agent of formula (II) further as a surface-active agent at the time of an emulsion polymerization (emulsifier). The amount used is about 0.01 to 10 % of the weight preferably 0.001 to 20% of the weight in a sum total addition to a polymerization solvent (aquosity medium). However, when obtaining a PTFE particle with small primary particle diameter so that it may mention later, it is desirable to adjust an addition stage and an addition.

[0083] If it requires in addition to this specific surface-active agent, they will be perfluoro octanoic acid ammonium, perfluoro nonanoic acid ammonium, and a formula. : [0084]



[0085] Fluorine-containing ether system emulsifiers, such as \*\*, etc. may be used together. The surface-active agent of the anionic system of a hydrocarbon system, a cation system, the Nonion system, and a betaine series can also be used together.

[0086] Furthermore, a publicly known chain transfer agent, a buffer for pH, a pH adjuster, etc. can also be used if needed.

[0087] As a chain transfer agent, for example Isopentane, n-hexane, cyclohexane, Methanol, ethanol, tert-butanol, a carbon tetrachloride, chloroform, A methylene chloride, a methyl chloride, fluorocarbon iodides (for example, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, 1-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-1, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFI, etc.), etc. can be used.

[0088] Emulsion-polymerization conditions of this invention are suitably chosen by kind of fluorine polymer, a presentation, a polymerization initiator which are made into the purpose — usually — reaction temperature -20 \*\* - 150 \*\* of 5-100 \*\* and polymerization pressure are 5 or less MPaG preferably. [ 10 or less MPaG of ]

[0089] Moreover — in manufacture of fluorine polymer latex of this invention — each ingredient (especially — a monomer.) It may carry out by method which restriction in particular does not have in a method to a polymerization tank about each ingredient of an initiator and a chain transfer agent to teach, and teaches the whole quantity of various ingredients used from the beginning of a polymerization, or a method of teaching a part or all of an ingredient to a successive polymerization

tub continuously or in division.

[0090]Fluorine polymer latex obtained with a manufacturing method of this invention, About 0.01-1 micrometer of number average particle diameter is latex (aqueous emulsion) which contains preferably a 0.05-0.7-micrometer fluorine polymer particle by 20 to 40% of the weight of concentration about ten to 40% of the weight, and a distributed emulsified state of particles is stabilized.

[0091]This invention relates further fluorine polymer latex obtained with a manufacturing method of this invention to PTFE fine powder of a diameter of a granule again about coagulation or fluorine polymer powder produced by making it condense, collecting fluorine polymer particles, and drying. [0092]As compared with a polymer particle obtained using independently perfluoro octanoic acid ammonium etc. whose fluorine polymer particle obtained with a manufacturing method of this invention is a general-purpose emulsifier in an emulsion polymerization of PTFE, what has small primary particle diameter is obtained. Therefore, there is no powder produced by carrying out condensation desiccation of the fluorine polymer particles with this small primary particle diameter in the former.

[0093]In order primary particle diameter of a PTFE particle is small, especially to obtain 0.08-0.27 micrometer of PTFE latex [0.1-0.24 micrometer of ] preferably, At least one sort of a specific fluorine-containing surface-active agent used by this invention is preferably added to an aqueous medium 0.001 to 0.5% of the weight (medium for aqueous) at the time of a polymerization start in 0.01 to 0.3% of the weight (medium for aqueous) of quantity, and it is desirable to make an emulsion polymerization start. Although it may use together at the time of a polymerization start, other surface-active agents, for example, perfluoro octanoic acid ammonium etc., etc., in order to make primary particle diameter small, it is independent about one sort of said specific fluorine-containing surface-active agent at the time of a polymerization start, or it is preferred to mix and use two or more sorts. After starting a polymerization, in order to maintain adjustment and dispersion stability of particle diameter, still more specific fluorine-containing surface-active agent and other surface-active agents (for example, perfluoro octanoic acid ammonium etc.) may be added.

[0094]Although hydrogen can consider a possibility of reducing a molecular weight of a polymer obtained from it being a publicly known chain transfer agent in a polymerization system of PTFE. Even if it compares PTFE fine powder manufactured using a specific fluorine-containing surface-active agent of this invention with a general-purpose surface-active agent, for example, a polymer obtained using perfluoro octanoic acid ammonium, it can provide a Plastic solid which is equal in the characteristic on use.

[0095]Coagulation or the condensation can adopt a publicly known method as it is conventionally. For example, a method to which latex is made to add and carry out coagulation (condensation) of the coagulating agent (floculating agent) under stirring. A method (spray coagulation method) of evaporating water, etc. are preferably adopted at the same time it makes latex blow off from a method (freezing coagulation method) of carrying out coagulation by freezing and thawing latex, a method (machinery coagulation method) of carrying out coagulation only by carrying out high speed stirring of the latex mechanically, and a thin nozzle. Coagulant aid may be added as long as it requires. Desiccation may be allowed to stand at a room temperature and may be dried by a heated state up to 250 °\*.

[0096]This invention relates also to fluorine polymer aqueous dispersion liquid which condense further fluorine polymer latex obtained with a manufacturing method of this invention, or are produced by dispersion stability-ization processing, and what is called dispersion.

[0097]A method publicly known as a condensation method is adopted, and it is condensed by 40 to 60 % of the weight of concentration according to uses (for example, an aqueous distributed paint, a binder for electrodes, water repellent for electrodes, etc.). Although the stability of dispersion may be spoiled by concentration, dispersion stabilizer may be added further in that case. As such dispersion stabilizer, said surface-active agent used by this invention and various kinds of other surface-active agents may be added. As desirable dispersion stabilizer, nonionic surfactants, such as polyoxy alkyl ether, Especially Polyoxethylene alkyl phenyl ether (for example, Union Carbide Triton X-100 (trade name)), Although polyoxethylene ether, such as polyoxethylene isotridecyl ether (DISUPA Norian TOC by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. (trade name)) and polyoxethylene propyl tridecyl ether, is raised, they are not these things limited to seeing.

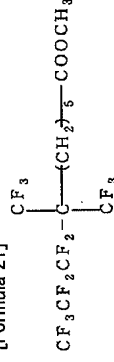
[0098]It can dispersion-stability-ization-process, without condensing depending on a use, and can also prepare to fluorine polymer aqueous dispersion liquid with long pot life. What has dispersion stabilizer the same as the above to be used is raised.

[0099]

[Example]Although this invention is explained based on a synthetic example and an example below, this invention is not limited only to this example.

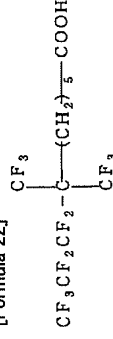
[0100]synthetic example 1 glass container --- hexafluoro propene dimer: ---  $\text{CF}_3-\text{C}(\text{OF}_2)=\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)$  30 g was put in for 28 g and omega-iodomethyl hexanoate, 17.5g and 75 ml of dimethylfuran (DMF) were put in for  $\text{CsF}$ , heating flowing back was carried out for 40 minutes, and the reaction was advanced. It rinses, after it adds water after ending reaction and chloroform extracts. Then, after adding anhydrous salt-sized calcium and drying, chloroform was distilled off, and 15g of liquid objects were obtained.

[0101]This liquid object is a formula as a result of gas chromatography mass spectrometry (GC-MS: turbo mass by PerkinElmer, Inc.), and analysis by NMR (AC300P by a bull gar company). : [0102] [Formula 21]



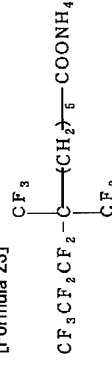
[0103]It came out and checked that it was a fluorine-containing compound (henceforth "compound A") shown.

[0104]Subsequently, sodium hydroxide hydrolyzes 15 g of compound A in methanol, and they are after refining and a formula. : [0105] [Formula 22]



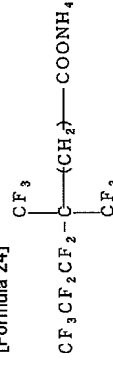
[0106]It came out and the white powder of the fluorine-containing carboxylic acid (henceforth "the compound B") of the isolation shown was obtained.

[0107]It is a formula by dissolving the compound B in water furthermore and neutralizing with an aqueous ammonia solution. : [0108] [Formula 23]



[0109]It came out and 12g of ammonium salt (henceforth "the compound C") of the fluorine-containing carboxylic acid shown was obtained.

[0110]In the example 1 of synthetic example 2 composition, replaced with omega-iodomethyl hexanoate, and  $\text{ICH}_2\text{COOCH}_3$  was used, and also it reacts similarly, and is a formula. : [0111] [Formula 24]

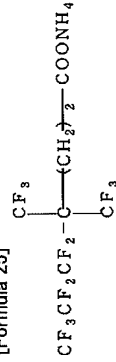


[0112]It came out and 13.1g of ammonium salt (henceforth "the compound D") of the fluorine-containing carboxylic acid shown was obtained.

[0113]In the example 1 of synthetic example 3 composition, replaced with omega-iodomethyl

hexanoate, and  $[(CH_2)_2COOCH_3]$  was used, and also it reacts similarly, and is a formula. : [0114]

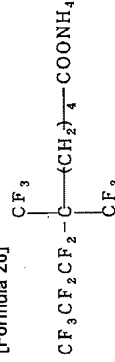
[Formula 25]



[0115]It came out and 14.8g of ammonium salt (henceforth "compound E") of the fluorine-containing carboxylic acid shown was obtained.

[0116]In the example 1 of synthetic example 4 composition, replaced with omega-iodomethyl hexanoate, and  $[(CH_2)_4COOCH_3]$  was used, and also it reacts similarly, and is a formula. : [0117]

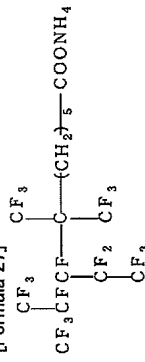
[Formula 26]



[0118]It came out and 11.4g of ammonium salt (henceforth "compound F") of the fluorine-containing carboxylic acid shown was obtained.

[0119]In the example 1 of synthetic example 5 composition, replaced with the hexafluoro propene dimer, and hexafluoro propene trimer:  $CF_3-C(CF_3)=C(CF_3)-CF_3$  was used, and also it reacts similarly, and is a formula. : [0120]

[Formula 27]



[0121]It came out and 15.5g of ammonium salt (henceforth "the compound G") of the fluorine-containing carboxylic acid shown was obtained.

[0122]The compound E compounded in 3 l. of deionized water and the synthetic example 3 to the autoclave with an agitator made from the stainless steel of example 16 liter capacity was added so that it might become the concentration of 600 ppm, and as an initiator, ammonium persulfate (APS) was put in so that it might become the concentration of 20 ppm. After carrying out the nitrogen purge of the inside of autoclave enough, TFE was pressed fit until the polymerization system became 0.78 MPa, and it heated to 70 \*\*, and the polymerization was started. Since the pressure within a polymerization system declined with advance of a polymerization, additional pressure ON of the TFE was carried out, and polymerization pressure was maintained at 0.78MPa. TFE was emitted 16 hours after the polymerization start, the polymerization was suspended, and PTFE latex of this invention was obtained (concentration: 20.2 % of the weight). The number average particle diameter of the PTFE particle (primary particles) in this latex was 220 nm.

[0123]After diluting the obtained PTFE latex with water to 12 to 13 % of the weight of solids concentration, it stirred mechanically and condensed, and after recovery, it dried at 130 \*\* for 18 hours, and the PTFE fine powder of this invention was obtained (standard specific gravity: 2.22).

[0124]It mixed with the forming assistant (P1620 made from Idemitsu Petrochemistry (trade name)), this PTFE fine powder was pasted, and paste extrusion molding was presented. Paste extrusion was performed on condition of following. Extrusion machine: The autograph by Shimadzu Corp. Reduction ratio (R/R): 100 [0125]Heating calcination of the obtained extrusion-molding thing was carried out for 5 minutes at 380 \*\*, and it was considered as mold goods.

[0126]The measuring method of each physical properties is as follows.  
Standard specific gravity: Measure by the sinking method according to ASTM D1457-69. A test portion fills up a metallic mold (25mmphi) with the fluorine polymer powder 12g, and produces it by

imposing the load of 20MPa and holding for 2 minutes.

Primary particle diameter of fluorine polymer latex : The transmissivity of 550-nm incident light [ as opposed to / dilute fluorine polymer (PTFE) particle latex after an emulsion polymerization with water to 0.15 % of the weight of solids concentration, and / the unit length of these diluted aqueous dispersion liquid ]. Primary particle diameter is determined using the analytical curve which plotted and created the several set semi- length mean particle diameter which measured and determined unidirectional particle diameter from the transmission electron microscope photograph from the value of the above-mentioned transmissivity (550 nm) measured about each sample.

[0127]The initial addition of example 2 compound E shall be 200 ppm, Polymerized for 13 hours, adding concentration the solution of 2 ppm of perfluoro octanoic acid ammonium continuously from the time of a PTFE yield being 4.3 % of the weight (the total quantity of continuation addition: 500 ppm), and also it polymerizes like Example 1, PTFE latex (concentration: 30.2 % of the weight) was manufactured.

[0128]Subsequently, it obtained, and paste extrusion molding of the PTFE fine powder was carried out still like Example 1, it was calcinated [ coagulation treatment was carried out like Example 1, ], and calcination PTFE mold goods were produced. The physical properties of these PTFE fine powder were investigated like Example 1. A result is shown in Table 1.

[0129]The compound E compounded in 3 l. of deionized water and the synthetic example 3 to the autoclave with an agitator made from the stainless steel of example 36 liter capacity was added so that it might become the concentration of 600 ppm, and as an initiator, ammonium persulfate (APS) was put in so that it might become the concentration of 20 ppm. After carrying out the nitrogen purge of the inside of autoclave enough, TFE was pressed fit until the polymerization system became 0.78 MPa, and it heated to 70 \*\*, and the polymerization was started. Since the pressure within a polymerization system declined with advance of a polymerization, additional pressure ON of the TFE was carried out, and polymerization pressure was maintained at 0.78MPa. TFE was emitted 19 hours after the polymerization start, the polymerization was suspended, and PTFE latex of this invention was obtained (concentration: 25.1 % of the weight). The number average particle diameter of the PTFE particle (primary particles) in this latex was 230 nm.

[0130]Subsequently, it obtained, and paste extrusion molding of the PTFE fine powder was carried out still like Example 1, it was calcinated [ coagulation treatment was carried out like Example 1, ], and calcination PTFE mold goods were produced. The physical properties of these PTFE fine powder were investigated like Example 1. A result is shown in Table 1.

[0131]In comparative example 1 Example 1, it replaced with compound E as a surface-active agent, and 1000 ppm of perfluoro octanoic acid ammonium (PFOA) was added, and polymerization time was made into 8 hours, and also it polymerized like Example 1, and PTFE latex (concentration: 20.1 % of the weight) was manufactured.

[0132]Subsequently, it obtained, and paste extrusion molding of the PTFE fine powder was carried out still like Example 1, it was calcinated [ coagulation treatment was carried out like Example 1, ], and calcination PTFE mold goods were produced. The physical properties of these PTFE fine powder were investigated like Example 1. A result is shown in Table 1.

[0133]In comparative example 2 Example 2, as a surface-active agent of initial addition, replace with compound E and perfluoro octanoic acid ammonium is used. The initial addition of perfluoro octanoic acid ammonium shall be 100 ppm, Polymerized for 11 hours, adding concentration the solution of 2 ppm of perfluoro octanoic acid ammonium continuously from the time of a PTFE yield being 4.3 % of the weight (the total quantity of continuation addition: 500 ppm), and also it polymerizes like Example 2, PTFE latex (concentration: 30.1 % of the weight) was manufactured.

[0134]Subsequently, it obtained, and paste extrusion molding of the PTFE fine powder was carried out still like Example 1, it was calcinated [ coagulation treatment was carried out like Example 1, ], and calcination PTFE mold goods were produced. The physical properties of these PTFE fine powder were investigated like Example 1. A result is shown in Table 1.

[0135]

[Table 1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	TFE	TFE	TFE	TFE	TFE
全フッ素オレフィン 界面活性剤					
種類	化合物E	化合物E + PFOA	化合物E	PFOA	PFOA
濃度 (ppm)	600	200+500	600	1000	200+500
反応時間 (時間)	16	13	8	11	19
全フッ素重合体ラテックス					
重合体濃度 (重量%)	20.2	30.2	25.1	20.1	30.1
1次数平均粒子径 (nm)	220	235	230	280	290
標準比重	2.22	2.20	2.20	2.22	2.21

PFOA:パーフルオロオクタノ酸アンモニウム  
なお、実施例2および比較例2ではPFOAを500ppm追加した。

[0136]

[Effect of the Invention]According to the manufacturing method of this invention, as compared with the case where the conventional general-purpose fluorine-containing surface-active agents, such as perfluoro octanoic acid ammonium, are used, latex of a polymer particle with small primary particle diameter, especially a PTFE particle is obtained. Even if it compares this thing with what was manufactured using the conventional general-purpose emulsifier also in dispersion stability or mechanical dispersion nature, it is equal.

[Translation done.]

# METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER LATEX

**Publication number:** JP2002308914 (A)

**Publication date:** 2002-10-23

**Inventor(s):** SHIMIZU TETSUO; ASANO MICHIO; KASAI SHUNJI; ICHIKAWA KENJI

**Applicant(s):** DAIKIN IND LTD

**Classification:**

- international: B01F17/00; C07C53/21; C07C309/06; C08F2/26; C08F14/26; C08J3/03; C08J3/075; C08J3/16; B01F17/00; B01F17/00; C07C53/00; C07C309/00; C08F2/12; C08F14/00; C08J3/02; C08J3/12; B01F17/00; (IPC1-7): B01F17/00; C08F2/26; C07C53/21; C07C309/06; C08F14/26; C08J3/03; C08J3/075; C08J3/16; C08L27/12

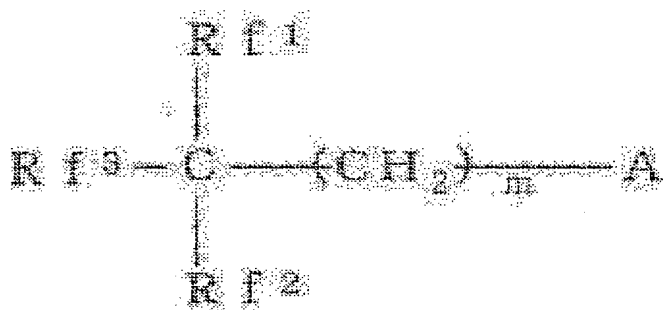
- European:

**Application number:** JP20010118566 20010417

**Priority number(s):** JP20010118566 20010417

## Abstract of JP 2002308914 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a fluorine-containing polymer latex which can provide a fluorine-containing polymer material having excellent powder properties and furnishing a molded product with excellent mechanical properties, compared with a conventional material. **SOLUTION:** This method for producing the fluorine-containing polymer latex comprises emulsion polymerizing a fluorine-containing olefin by itself or in combination with another monomer in the presence of at least one aromatic fluorine-containing surfactant in an aqueous medium, wherein the aromatic fluorine-containing surfactant is represented by formula (1): (wherein A is carboxylic acid group or its salt or sulfonic acid group or its salt; Rf<1> and Rf<2> are same or different and fluorine or CF3; Rf<3> is a 1-10C perfluoroalkyl group; and (m) is an integer of 1-10). The latex provides a fine powder and an aqueous dispersion.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308914

(P2002-308914A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 F 2/26		C 0 8 F 2/26	Z 4 D 0 7 7
			A 4 F 0 7 0
C 0 7 C 53/21		C 0 7 C 53/21	4 H 0 0 6
309/06		309/06	4 J 0 1 1
C 0 8 F 14/26		C 0 8 F 14/26	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-118566(P2001-118566)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号

梅田センタービル

(72) 発明者 清水 哲男

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 浅野 道男

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

最終頁に続く

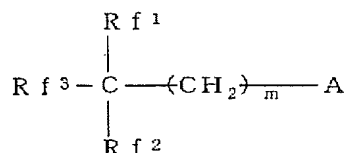
(54) 【発明の名称】 含フッ素重合体ラテックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来品に比して粉体特性や成形品の機械的特性に遜色のない優れた含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供する。

【解決手段】 式(I)：

【化 1】



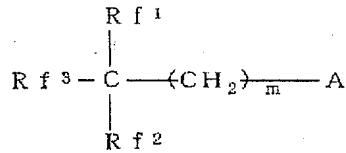
(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；R f<sup>1</sup>およびR f<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはCF<sub>3</sub>；R f<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法、それから得られるファインパウダーおよび水性分散

液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：

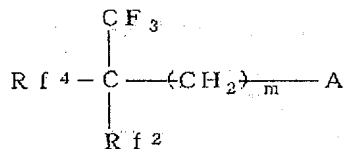
【化1】



(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；Rf<sup>1</sup>およびRf<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはCF<sub>3</sub>；Rf<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】 前記含フッ素界面活性剤が、式(II)：

【化2】



(式中、A、Rf<sup>2</sup>およびmは前記と同じ。Rf<sup>4</sup>は炭素数1～5の直鎖状または炭素数3～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基)で示される界面活性剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記式(I)または(II)で示される含フッ素界面活性剤において、Aがカルボン酸またはその塩である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記含フッ素オレフィンがテトラフルオロエチレンであり、得られる含フッ素重合体がポリテトラフルオロエチレンである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001～0.5重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた一次粒子径が0.08～0.27μmのポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤の存在下に水性媒体中で含フッ素オレフィンを乳化重合する含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、含フッ素オレフィンをモノマーとして水性分散液中で乳化重合して含フッ素重合体ラテックスを製造する場合、重合系に界面活性剤(乳化剤)を存在させることが必須であり、各種の界面活性剤が提案され使用されている。

【0003】こうした界面活性剤が、得られる含フッ素重合体の種々の特性、たとえば粉体特性や成形品の機械的特性に影響を及ぼすことが知られている(特開昭52-52984号公報、特開昭57-164199号公報、特開平11-246607号公報、特開平11-512133号公報など)。

【0004】

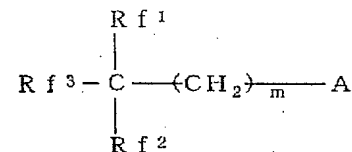
【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤を使用して、含フッ素オレフィンの乳化重合を行なうことにより、汎用の乳化剤を使用して得られる重合体と比べて粉体特性や成形品の機械的特性において遜色のない含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、式(I)：

【0006】

【化3】

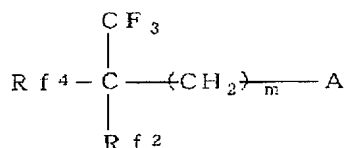


【0007】(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；Rf<sup>1</sup>およびRf<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはCF<sub>3</sub>；Rf<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0008】この含フッ素界面活性剤として好ましいものは、式(II)：

【0009】

【化4】



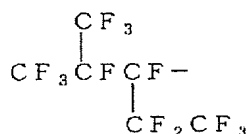
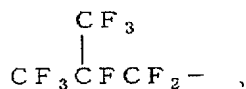
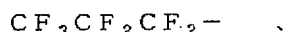
【0010】(式中、A、Rf<sup>2</sup>およびmは前記と同じ。Rf<sup>4</sup>は炭素数1～5の直鎖状または炭素数3～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基)で示される界面活性剤である。

【0011】また、Aがカルボン酸またはその塩であるものが好ましい。

【0012】乳化重合に供する含フッ素オレフィンとしてはテトラフルオロエチレン(TFE)が好ましくあげられ、TFEの単独重合体であるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ラテックスの製造に好適である。

【0013】なお、本発明でいうPTFEには、TFEの単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合させて変性した変性PTFEも含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられる。共単量体の共重合割合はその共単量体の種類によって異なるが、共単量体としてたとえばパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは0.01～1重量%の量で共重合させればよい。

【0014】前記含フッ素界面活性剤の添加は、PTFEの重合の場合は重合開始時に、水性媒体に対し0.001～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%添加することが、得られるPTFE粒子の一次粒子径を小さく、たとえば0.08～0.27μm、好ましく



【0021】などがあげられる。

【0022】本発明で特に好ましい含フッ素界面活性剤としては、つぎのものが例示できるが、これらに限り

は0.1～0.24μmとできる点で好ましい。

【0015】本発明はまた、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末(いわゆる、「ファインパウダー」)にも関する。

【0016】さらに本発明は、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、特に一次粒子径が0.08～0.27μm、好ましくは0.1～0.24μmのPTFE粒子の水性分散液にも関する。

【0017】

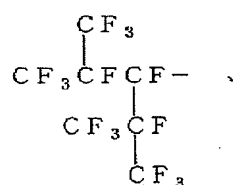
【発明の実施の形態】本発明は、前記式(I)、さらには式(II)で示される特定の含フッ素界面活性剤を使用する点に特徴がある。

【0018】前記式(I)および式(II)におけるAは親水性基であり、具体的には、COOH、SO<sub>3</sub>Hのほか、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはNR<sub>2</sub>(RはC<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>(x=0～5の整数))で示されるアミン塩もしくは低級アルキルアミン塩が好ましい。特に、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。また、Rf<sup>1</sup>とRf<sup>2</sup>のいずれか一方はCF<sub>3</sub>であることが好ましく、特に両方ともCF<sub>3</sub>であることが好ましい。Rf<sup>3</sup>としては式(II)に示されるRf<sup>4</sup>であることが好ましい。

【0019】また、式(II)におけるmは1～10の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは3～6である。Rf<sup>4</sup>は炭素数1～5、好ましくは炭素数3～5の直鎖状のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～7、好ましくは炭素数5～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基である。具体例としては、たとえば

【0020】

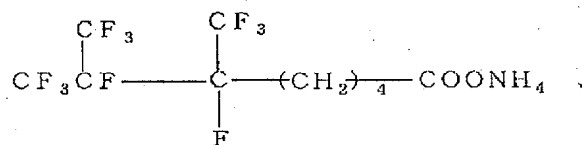
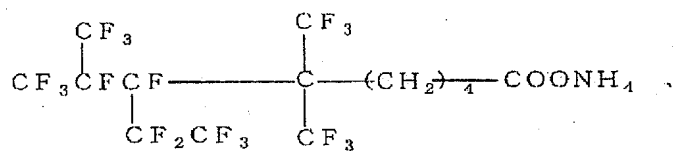
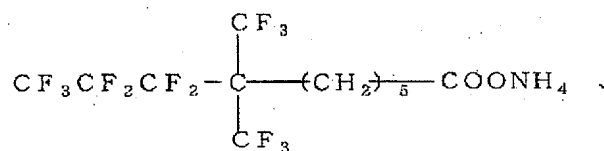
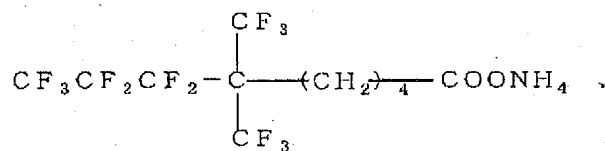
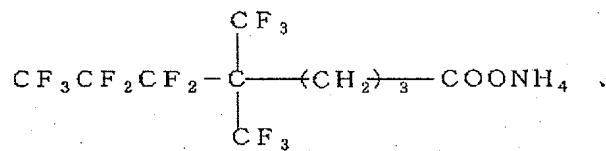
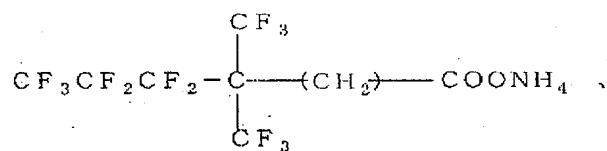
【化5】



定されるものではない。

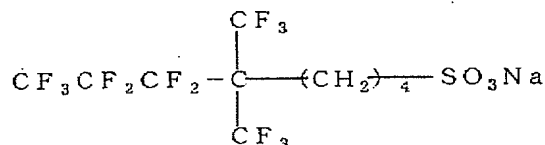
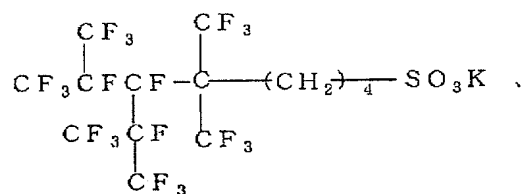
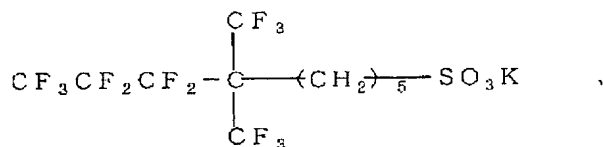
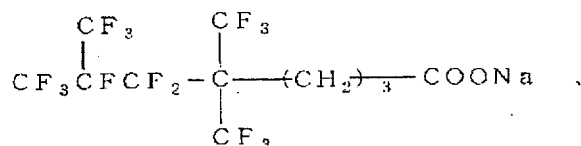
【0023】

【化6】



【0024】

【化7】



【0025】式(I)の含フッ素界面活性剤は、たとえば式(III)：

【0026】

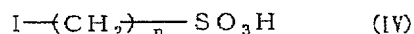
【化8】



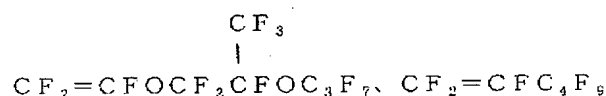
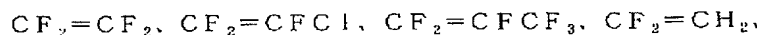
【0027】(式中、Rは低級アルキル基。mは前記と同じ)で示されるヨウ素含有カルボン酸エステル、または式(IV)：

【0028】

【化9】



【0029】(式中、mは前記と同じ)で示されるヨウ素含有スルホン酸に炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を有するフッ素化剤を作用させるか、該ヨウ素含有スルホン酸に炭素数4～13のパーフルオロアルケン



【0040】などが好ましくあげられる。

【0041】式(3)で示される単量体の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2$

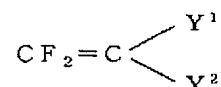
と反応させることにより合成することができる。その後、要すれば塩の形に誘導することもできる。

【0030】特に式(II)で示される含フッ素界面活性剤のうち $\text{Rf}^4$ が炭素数3、4、6または7のものは、前記式(III)または(IV)で示されるヨウ素含有化合物とヘキサフルオロプロペンの2量体または3量体を反応させればよい。

【0031】本発明の製造方法で重合する単量体である含フッ素オレフィンとしては、式(1)：

【0032】

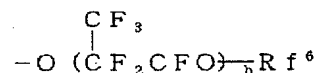
【化10】



【0033】[式中、 $\text{Y}^1$ はF、Cl、Hまたは $\text{CF}_3$ ； $\text{Y}^2$ はF、Cl、H、 $\text{Rf}^5$ ( $\text{Rf}^5$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基)または

【0034】

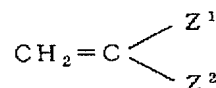
【化11】



【0035】( $\text{Rf}^6$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、bは0または1～5の整数)]で示される単量体、または式(2)：

【0036】

【化12】



【0037】[式中、 $\text{Z}^1$ はF、H、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基； $\text{Z}^2$ はH、Cl、炭素数1～6のアルキル基または $-(\text{CF}_2)_d - \text{Z}^3$ (dは1～10の整数、 $\text{Z}^3$ はFまたはH)]で示される単量体などがあげられ、これらのうちの1種または2種以上が重合に供される。

【0038】式(2)で示される単量体の具体例としては

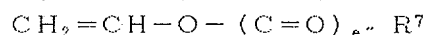
【0039】

【化13】

$=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3 - \text{H}$ などを好ましくあげることができる。

【0042】本発明においては、これらの含フッ素オレフィンを単独重合して、または含フッ素オレフィン同士を共重合して、さらにはエチレン性不飽和非フッ素単量体と共重合することができる。

【0043】エチレン性不飽和非フッ素単量体としては、たとえば式：

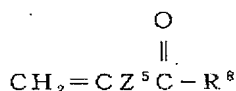


(式中、 $\text{R}^7$ は炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、 $e$ は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

【0044】さらに式：

【0045】

【化14】



【0046】(式中、 $\text{Z}^5$ はH、Cl、F、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ ； $\text{R}^8$ はH、Cl、F、炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基または炭素数1～20のフルオロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- $\alpha$ -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロベンチル- $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15-ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル- $\alpha$ -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

【0047】また、式：



(式中、 $\text{Z}^6$ は塩素原子または炭素数1～8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

【0048】またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

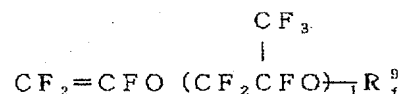
【0049】さらにまた、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、チオール基などのW O 95/33782号パンフレット記載の官能基を有する含フッ素または非フッ素単量体も共重合可能である。

【0050】本発明で得られる含フッ素重合体の好ましい構造は、含フッ素オレフィンとしてテトラフルオロエチレン(TFE)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を主成分とするものとフッ化ビニリデン(VdF)を主成分とするものの2つに大別できる。すなわち、その第1のグループは、TFEまたはCTFEを必須成分とし、さらに必要に応じて前記他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体である。

【0051】前記の重合体において他の共重合可能な単量体として特に好ましいものは、VdF、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン、式：

【0052】

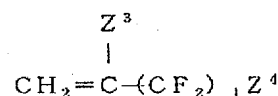
【化15】



【0053】(式中、 $\text{R}^9$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基； $j$ は0または1～5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類および式：

【0054】

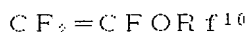
【化16】



【0055】(式中、 $\text{Z}^3$ はHまたはF； $\text{Z}^4$ はHまたはF； $i$ は1～10の整数)で示される含フッ素オレフィンおよびエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。

【0056】TFEまたはCTFEを主成分とする含フッ素重合体のさらに詳しい具体例としては、TFEの単独重合体(PTFE)、TFEとHFPとの共重合体(FEP)、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(10モル%以下)との共重合体(PFA)、TFEまたはCTFEとエチレン、さらに必要に応じて共重合可能な含フッ素オレフィンとの共重合体(E(C)TFE)、TFEとプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(15モル%以上)を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

【0057】そのなかでのPFA系共重合体としては、詳しくはTFE95～99.7モル%と式：

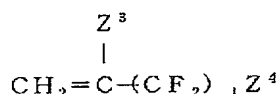


(式中、R<sup>f10</sup>は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロビニルエーテル0.3～5.0モル%の共重合体が好ましい。

【0058】またE(C)TFE系共重合体としては、TFEまたはCTFE30～70モル%、エチレン30～70モル%、および必要に応じて使用する第3成分の含フッ素オレフィン0～15モル%の共重合体が好ましい。第3成分としての含フッ素オレフィンとしては、

【0059】

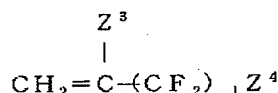
【化17】



【0060】(式中、Z<sup>3</sup>はHまたはF；Z<sup>4</sup>はHまたはF；iは1～10の整数)で示される含フッ素オレフィン、パーフルオロビニルエーテル類、HFP、ヘキサフルオロイソブチレンなどが用いることができ、とくに

【0061】

【化18】



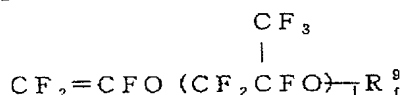
【0062】(Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>およびiは前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

【0063】TFEを主成分とするエラストマー状の共重合体の1つは、TFEが40～70モル%およびプロピレン30～60モル%からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル類などを20モル%以下含むこともできる。

【0064】もう1つのエラストマー状重合体は、TFEとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、TFE40～85モル%、式：

【0065】

【化19】



【0066】(式中、R<sup>f9</sup>は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基；jは0または1～5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類15～60モル%の重合体である。

【0067】本発明の製造方法で製造する好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、VdFを主成分とする重合体である。

【0068】すなわち、VdFを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、VdFを40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

【0069】このVdF系重合体において他の共重合可能な単量体としては、TFE、CTFE、HFP、ヘキサフルオロイソブテンおよびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

【0070】VdFを主成分とする含フッ素重合体の具体例として、VdFの単独重合体(PVdF)、VdFとTFEとの共重合体、VdFとHFPとの共重合体、VdFとTFEとHFPとの共重合体、VdFとTFEとCTFEとの共重合体などが好ましくあげられる。

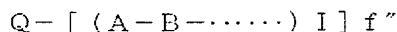
【0071】また、VdFを主成分とするこれらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

【0072】そのなかでも好ましい樹脂状のVdF系重合体の具体例としては、VdF/TFE(50～99/1～50モル%比)共重合体、VdF/TFE/HFP(45～99/0～45/1～10モル%比)共重合体、VdF/TFE/CTFE(50～99/0～30/1～20モル%比)共重合体などがあげられる。

【0073】また、VdF系共重合体でエラストマー状となる組成範囲の具体例として、VdFが40～90モル%、TFEが0～30モル%、HFPが10～50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

【0074】さらに含フッ素重合体の具体例として、特公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

【0075】この含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式：



[式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである)、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、f'はQの結合手の数を表わす]で表わすことができる。

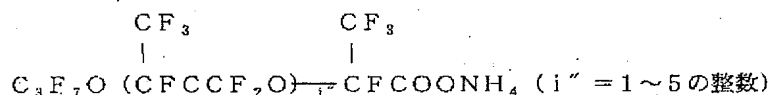
【0076】本発明で得られる含フッ素重合体の分子量

は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なりとくに限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身の機械的強度の点からあまり低いのは好ましくなく、通常数平均分子量として2000以上、とくに5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いのは好ましくなく通常1000000以下、とくに750000以下程度が好ましい。

【0077】さらにまた、含フッ素重合体の具体例のなかで前記のTFEを主成分とする樹脂状の共重合体、たとえばPFA、FEP、ETFEのような溶融加工が可能な含フッ素重合体のばあい、そのメルトフロー値は含フッ素重合体の種類によっては定められた測定温度（たとえばPFA、FEPでは372℃、ETFEでは300℃）、荷重（たとえば7kg）において $0.01 \times 10^{-2} \sim 50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、とくに好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ である。

【0078】また、TFEを主成分とするエラストマー状の重合体、VdFの単独重合体およびVdF、TFE、HFPまたはCTFEの1種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMFやTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体の場合、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000～1000000、好ましくは5000～750000、とくに好ましくは10000～500000のものである。

【0079】また、TFEの単独重合体（PTFE）の場合、オリゴマー状のものから通称低分子量PTFEと呼ばれている分子量2000～100万程度のもの、さ



【0085】のなどの含フッ素エーテル系乳化剤などを併用してもよい。またハイドロカーボン系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤も併用できる。

【0086】さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

【0087】連鎖移動剤としては、たとえばイソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、tert-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば $\text{CF}_2\text{I}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

【0088】本発明の乳化重合条件は、目的とする含フッ素重合体の種類や組成、重合開始剤などによって適宜選択され、通常反応温度は-20℃～150℃、好まし

らに溶融加工できないような高分子量体を含む。高分子量PTFEの場合の分子量は特定できないがおおよそ100万～1000万、最大2000万程度ものもまで製造できる。

【0080】本発明の含フッ素重合体ラテックスは、乳化重合法で製造する。

【0081】乳化重合で使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などがあげられる。また、公知の油溶性開始剤も同様に使用できる。

【0082】本発明の特徴は、乳化重合時の界面活性剤（乳化剤）として前記式(I)、さらには式(II)の含フッ素界面活性剤を使用する点にある。使用量は重合溶媒（水性媒体）に対し、合計添加量で0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%程度である。ただ、後述するように、一次粒径の小さなPTFE粒子を得る場合には、添加時期および添加量を調整することが望ましい。

【0083】この特定の界面活性剤に加えて、要すれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム、式：

【0084】  
【化20】

くは5～100℃、重合圧力は10MPaG以下、好ましくは5MPaG以下である。

【0089】また本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において各成分（特に単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

【0090】本発明の製造方法で得られる含フッ素重合体ラテックスは、数平均粒子径が約0.01～1μm、好ましくは0.05～0.7μmの含フッ素重合体粒子を約10～40重量%、好ましくは20～40重量%の濃度で含むラテックス（水性乳濁液）であり、粒子の分散乳化状態は安定したものである。

【0091】本発明はまた、本発明の製造方法で得られ

た含フッ素重合体ラテックスを凝析または凝集させて含フッ素重合体粒子を回収し乾燥して得られる含フッ素重合体粉末に関し、さらには小粒径のPTFEファインパウダーに関する。

【0092】本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体粒子は、PTFEの乳化重合における汎用乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを単独で使用して得られた重合体粒子と比較して、一次粒子径が小さいものが得られる。したがって、この一次粒子径の小さな含フッ素重合体粒子を凝集乾燥して得られる粉末は従来にないものである。

【0093】PTFE粒子の一次粒子径が小さい、特に0.08~0.27 $\mu$ m、好ましくは0.1~0.24 $\mu$ mのPTFEラテックスを得るには、本発明で使用する特定の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を0.001~0.5重量%（対水性媒体）、好ましくは0.01~0.3重量%（対水性媒体）の量で重合開始時に水性媒体に添加しておき、乳化重合を開始させることが望ましい。重合開始時に他の界面活性剤、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを併用してもよいが、一次粒子径を小さくするためには、重合開始時に前記特定の含フッ素界面活性剤の1種を単独で、または2種以上を混合して使用することが好ましい。重合を開始した後は、粒子径の調整や分散安定性を維持するために、さらに特定の含フッ素界面活性剤や他の界面活性剤（たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなど）を追加してもよい。

【0094】また、水素はPTFEの重合系において公知の連鎖移動剤であることから、得られる重合体の分子量を低下させる可能性が考えられるが、本発明の特定の含フッ素界面活性剤を使用して製造されたPTFEファインパウダーは、汎用の界面活性剤、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムを使用して得られた重合体と比較しても、使用上の特性において遜色のない成形体を提供することができる。

【0095】凝析または凝集は、従来公知の方法をそのまま採用できる。たとえば、ラテックスに攪拌下に凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、ラテックスを凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、ラテックスを機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルからラテックスを噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）などが好ましく採用される。要すれば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、250℃までの加熱状態で乾燥させてもよい。

【0096】本発明はさらに、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮するか、または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、いわゆるディスパージョンにも関する。

【0097】濃縮方法としては公知の方法が採用され、用途（たとえば水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撈水剤など）に応じて、濃度40~60重量%に濃縮される。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合はさらに分散安定剤を添加してもよい。そうした分散安定剤としては、本発明で使用する前記界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい分散安定剤としてはポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばユニオンカーバイド社製のトライトンX-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（日本油脂（株）製のディスパノールTOC（商品名））、ポリオキシエチレンプロピルトリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンエーテル類があげられるが、これらのみに限定されるものではない。

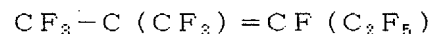
【0098】また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は前記と同じものがあげられる。

【0099】

【実施例】つぎに本発明を合成例および実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0100】合成例1

ガラス製容器にヘキサフルオロプロペン2量体：

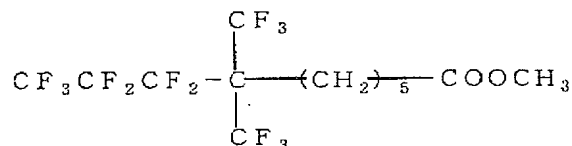


を28g、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルを30g、CsFを17.5gおよびジメチルフラン（DMF）を75ml入れ、40分間加熱還流して反応を進めた。反応終了後、水を添加し、クロロホルムで抽出した後、水洗する。その後、無水塩化カルシウムを加えて脱水した後クロロホルムを留去して、液状物を15g得た。

【0101】この液状物は、ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS：パーキンエルマー社製のターボマス）およびNMR（ブルガー社製のAC300P）による分析の結果、式：

【0102】

【化21】

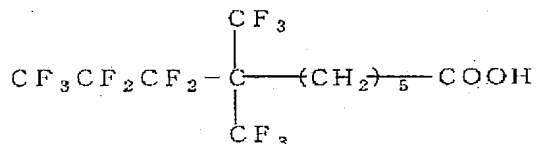


【0103】で示される含フッ素化合物（以下、「化合物A」という）であることを確認した。

【0104】ついで化合物A15gをメタノール中で水酸化ナトリウムにより加水分解し、精製後、式：

【0105】

【化22】

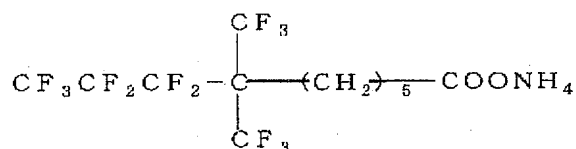


【0106】で示される遊離の含フッ素カルボン酸（以下、「化合物B」という）の白色粉末を得た。

【0107】さらに化合物Bを水に溶解し、アンモニア水溶液で中和することにより、式：

【0108】

【化23】



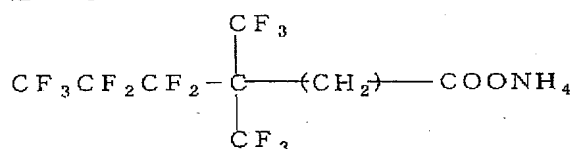
【0109】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物C」という）を12g得た。

【0110】合成例2

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ を使用したほかは同様に反応を行ない、式：

【0111】

【化24】



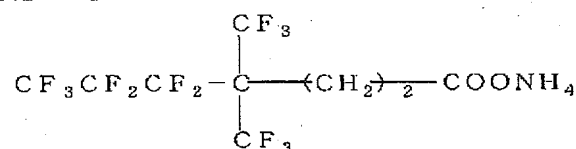
【0112】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物D」という）を13.1g得た。

【0113】合成例3

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ を使用したほかは同様に反応を行ない、式：

【0114】

【化25】



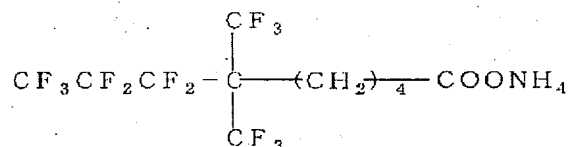
【0115】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物E」という）を14.8g得た。

【0116】合成例4

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ を使用したほかは同様に反応を行ない、式：

【0117】

【化26】



【0118】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物F」という）を11.4g得た。

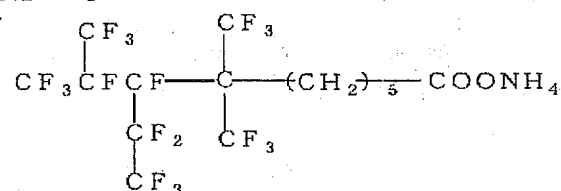
【0119】合成例5

合成例1において、ヘキサフルオロプロペン2量体に代えてヘキサフルオロプロペン3量体：

$\text{CF}_3-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を使用したほかは同様に反応を行ない、式：

【0120】

【化27】



【0121】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物G」という）を15.5g得た。

【0122】実施例1

6リットル容のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、合成例3で合成した化合物Eを濃度600ppmとなるように添加し、開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）を20ppmの濃度になるように入れた。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEを重合系が0.78MPaなるまで圧入し、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始16時間後にTFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た（濃度：20.2重量%）。このラテックス中のPTFE粒子（1次粒子）の数平均粒子径は220nmであった。

【0123】得られたPTFEラテックスを固形分濃度12~13重量%に水で希釈した後機械的に攪拌して凝集し、回収後、130℃にて18時間乾燥して本発明のPTFEファインパウダーを得た（標準比重：2.22）。

【0124】このPTFEファインパウダーを成形助剤（出光石油化学（株）製のIP1620（商品名））と混合してペースト化し、ペースト押出成形に供した。ペースト押出はつぎの条件で行なった。押出機：（株）島津製作所製のオートグラフ。

リダクション比(R/R): 100

【0125】得られた押出し成形物を380℃で5分間加熱焼成して成形品とした。

【0126】なお、各物性の測定法はつぎのとおりである。

標準比重: ASTM D1457-69に準じて水没法により測定する。測定試料は、金型(25mmφ)に含フッ素重合体粉末12gを充填し、20MPaの荷重を掛け2分間保持することにより作製する。

含フッ素重合体ラテックスの一次粒子径: 乳化重合後の含フッ素重合体(PTFE)粒子ラテックスを固形分濃度0.15重量%に水で希釈し、この希釈した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真から定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とをプロットして作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率(550nm)の値から一次粒子径を決定する。

#### 【0127】実施例2

化合物Eの初期添加量を200ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量: 500ppm)しながら13時間重合したほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 30.2重量%)を製造した。

【0128】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0129】実施例3

6リットル容のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、合成例3で合成した化合物Eを濃度600ppmとなるように添加し、開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を20ppmの濃度になるように入れた。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEを重合系が0.78MPaなるまで圧入し、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追

加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始19時間後にTFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た(濃度: 25.1重量%)。このラテックス中のPTFE粒子(1次粒子)の数平均粒子径は230nmであった。

【0130】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0131】比較例1

実施例1において、界面活性剤として化合物Eに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウム(PFOA)を1000ppm添加し、重合時間を8時間としたほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 20.1重量%)を製造した。

【0132】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0133】比較例2

実施例2において、初期添加の界面活性剤として化合物Eに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウムを用い、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの初期添加量を100ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量: 500ppm)しながら11時間重合したほかは実施例2と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 30.1重量%)を製造した。

【0134】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0135】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
含フッ素オレフィン 界面活性剤	TFE	TFE	TFE	TFE	TFE
種類	化合物E	化合物E +PFOA	化合物E	PFOA	PFOA
濃度 (ppm)	600	200+500	600	1000	200+500
反応時間 (時間)	16	13	8	11	19
含フッ素重合体ラテックス					
重合体濃度 (重量%)	20.2	30.2	25.1	20.1	30.1
1次平均粒子径 (nm)	220	235	230	280	290
標準比重	2.22	2.20	2.20	2.22	2.21

PFOA: パーフルオロオクタン酸アンモニウム

なお、実施例2および比較例2ではPFOAを500ppm追加した。

## 【0136】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどの従来の汎用含フッ素界面活性剤を使用した場合に比して一次粒子径の小さい重

合体粒子、特にPTFE粒子のラテックスが得られる。このものは分散安定性や機械的分散性においても従来の汎用乳化剤を用いて製造したものに比しても遜色のないものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
C 0 8 J	3/03	C 0 8 J	3/16
	3/075	B 0 1 F	17/00
	3/16	C 0 8 L	27:12
// B 0 1 F	17/00	C 0 8 J	3/03
C 0 8 L	27:12		

(72)発明者 笠井 俊二  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 市川 賢治  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4D077 AB14 AC01 BA03 BA14 CA12  
CA13 DC26X DC59X DC72X  
4F070 AA23 AA24 DA39  
4H006 AA01 AB68 BM10 BM71 BS10  
4J011 KA02 KA04 KB29  
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA06Q  
AB02Q AC02Q AC21P AC22P  
AC22Q AC24P AC24Q AC26P  
AC27P AC27Q AC31P AE02Q  
AE03Q AE04Q AE09Q AE13Q  
AE39P AG02Q AG04Q AG06Q  
AG24Q AL02Q AL03Q AL08Q  
AL24Q AL26Q AL34Q BA08Q  
BB07Q BB12Q BB18Q BC04Q  
CA01 CA04 FA20 GC16